

536, 909

Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048462 A1(51) 国際特許分類7:
C08L 01/00, C08K
3/04, G03F 7/038, A61L 29/08, 31/10東京都 中央区 築地五丁目 6番 10号 JSR株式会社
内 Tokyo (JP).(21) 国際出願番号:
PCT/JP2003/014440(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-
0031 東京都品川区西五反田七丁目 13番 6号 五反
田山崎ビル 6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).(22) 国際出願日:
2003年11月13日 (13.11.2003)(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(25) 国際出願の言語:
日本語(26) 国際公開の言語:
日本語(30) 優先権データ:
特願 2002-345526
2002年11月28日 (28.11.2002) JP
特願2003-33152 2003年2月12日 (12.02.2003) JP(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR株
式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東
京都 中央区 築地五丁目 6番 10号 Tokyo (JP).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 保田 慶友 (YA-
SUDA, Kyouyu) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地
五丁目 6番 10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 横山 泰
明 (YOKOYAMA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都
中央区築地五丁目 6番 10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP). 別所 信夫 (BESSHIO, Nobuo) [JP/JP]; 〒104-8410

(54) Title: PHOTOCURING RESIN COMPOSITION, MEDICAL DEVICE USING SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、それを用いた医療用具およびその製造方法

(57) Abstract: A novel photocuring composition which is highly sensitive and can be cured by a light in a wide wavelength range including ultraviolet light and visible light is disclosed. This photocuring composition can be sufficiently cured through a little exposure and can be adequately formed into a fine pattern when used as a resist. The cured product of this photocuring composition is excellent in heat resistance and insulating properties. A negative photoresist composition using such a photocuring composition is also disclosed. A method for simply and highly accurately producing a polyimide thin film to be used in medical devices and a medical device comprising such a polyimide thin film are further disclosed. The photocuring composition is characterized by containing (A) a carbon cluster having a photosensitizing action and/or a derivative thereof, (B) a compound having a plurality of heterocycles in the molecule, and if necessary, (C) a non-photosensitive resin.

WO 2004/048462 A1

(57) 要約: 本発明は、紫外光あるいは可視光を含む広範な波長領域の光による硬化が可能であって、感度が高く、少ない露光で充分な硬化ができ、レジストとして用いた場合には微細なパターンを好適に形成でき、硬化物が耐熱性および絶縁性に優れる新規な光硬化性組成物およびそれを用いたネガ型フォトレジスト組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、医療用具に用いられるポリイミド薄膜を高精度に、容易に製造する方法およびそのポリイミド薄膜を具備した医療用具を提供することを目的とする。本発明の光硬化性組成物は、(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび/またはその誘導体、(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、および、必要に応じて (C) 非感光性樹脂を含有することを特徴としている。

明 細 書

光硬化性樹脂組成物、それを用いた医療用具およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、炭素クラスターを増感剤として用いた、ネガ型（架橋型）フォトレジスト組成物として好適に使用できるとともに、医療用具などの各種部材への被覆を形成する材料としても使用できる、光硬化性樹脂組成物およびその用途に関する。また本発明は、医療用イメージファイバ、医療用カテーテル、医療用チューブ、バッグなどに用いられるポリイミド薄膜層を具備した医療用具およびその製造方法に関する。

背景技術

半導体素子などの製造では、基板上にレジスト組成物の薄膜を形成し、光、放射線などを照射した後、現像することによるパターン形成が一般的に行われている。

光、放射線などにより架橋を生じるネガ型のフォトレジストとしては、たとえば、スチルバゾール変性ポリビニルアルコールやベンゾフェノン等の光ラジカル発生剤と、多価アクリレートとの混合物が知られている。このレジストは、g線(436nm)やi線(366nm)等の光源を照射して硬化させることができる。

しかしながら、半導体素子などのサイズの微細化、パターンの高集積化に伴い、より微細なパターンを高精度に形成しうるレジストが望まれており、より高感度かつ高解像度の感光性組成物の出現が望まれている。

このような状況において、フラーレンを用いたレジストが提案されている。たとえば、特開平6-167812号公報には、フラーレンと、アジド化合物

などの感光剤を含有する組成物が、また、特開平6-19136号公報には、メタクリルアミド基などの感光基を付加したフラーレンをレジストとして用いることがそれぞれ記載されており、X線または電子線に対して効果が優れることが開示されている。また、特開平7-62105号公報には、主鎖にフラーレンを有するフラーレンとオルガノシランとの共重合体が、主鎖にケイ素原子を有することにより感光性樹脂としての機能をもつことが開示されている。さらに、特開平10-282649号公報および特開平11-109613号公報には、樹脂と感光剤を有するレジストに、フラーレンを混入することで、短波長で好適に露光でき、レジスト膜のエッチング耐性、解像度などを向上させることが開示されている。しかしながらこれらのレジストでは、電子線、放射線あるいは短波長光などを照射して露光する必要があるため、装置コスト、安全性の観点から、紫外線または可視光の照射により好適に露光しうるレジストが求められている。

一方、特開平7-134413号公報には、熱昇華によりウエハ上に堆積させたフラーレン自体の薄膜をレジストとして用いることが開示されており、365 nmないし405 nmの範囲に主波長を有するUV光を放射源として露光することが記載されている。しかしながらこの方法では、レジスト膜を塗布により形成することができないという問題があった。

また一方、特開平10-90893号公報には、紫外光または可視光照射下で反応する、フラーレン含有レジストとしては、フラーレンが樹脂の架橋剤として作用し、フラーレン架橋を形成することにより硬化するレジストが提案されている。

また、特開2000-214585号公報および特開2000-338668号公報には、特定式で表されるポリアミック酸またはポリイミドと、フラーレン

レンとからなる感光性樹脂組成物が提案されており、特開2001-323037号公報には、多官能エポキシ樹脂と、特定のフェノールノボラックと、フラーレンとからなる光熱硬化性樹脂組成物が提案されている。

上記のようなフラーレンを含有するレジストでは、無置換フラーレンなど、
5 親水基を有さないフラーレンをレジスト成分として用いる場合には、フラー
レンの溶解する特定の溶剤をレジスト溶剤として用いる必要があった。

このような状況において、紫外光または可視光照射下で反応し、ネガ型レジ
スト組成物として使用でき、高感度であって、しかも硬化物が耐熱性、絶縁性
に優れるような、新規な光硬化性組成物の出現が望まれていた。

10 一方ポリイミド樹脂は、高耐熱、高強度、高生体適合性という特性から、医
療用具の構成部材への応用展開が様々な方面で行われている。

しかしながら、ポリイミド樹脂は、溶剤に溶けないために加工性に劣り、ポ
リイミド前駆体は溶剤可溶だが、ポリイミド樹脂とするには高温で焼成する工
程が必要であり、また、蒸着重合によるポリイミド形成は汚染の心配はないが、
15 真空工程を要するなど、薄膜に加工するには使いにくい材料であり、医療用具へ
ポリイミド樹脂の適応は困難であった。

また、ポリイミド樹脂は、電子材料用途において絶縁材料として広く認知さ
れ、薄膜で、パターニングが可能な感光性を有するポリイミドも多数提案され
ている。

20 これらの感光性ポリイミドとしては、ポジ型とネガ型が提案されているが、
いずれの場合も光酸発生剤、光ラジカル発生剤、光カチオン発生剤などの感光
剤、各種増感剤などの低分子化合物が用いられている。

医療用途に用いる際には、これらの低分子化合物が光で変性した生成物、未
反応の残留物の溶出による毒性が懸念されるため、従来医療用には用いられな

かつた。

ところが、最近、感光剤として微量のフラーレンを用いた新たな方式のネガ型感光性ポリイミドが提案されている（特許2878654号公報）。このネガ型感光性ポリイミドは、光を受けたフラーレンが酸素を励起し、励起酸素がフ
5 ラン環の重縮合を引き起こし架橋するという全く新しいメカニズムからなるもので、次のことが低毒性に寄与すると考えられる。すなわち、感光剤の役目を担うフラーレンは化学的に変化せず、硬化樹脂中に留まる。また、励起酸素は寿命も短いことからフラン環の重縮合に消費されないものは失活する。したが
10 って、この感光性ポリイミド樹脂が光硬化した樹脂からは、有毒成分が溶出する可能性はきわめて低く、医療用具への使用が期待される。

本発明は、紫外光あるいは可視光を含む広範な波長領域の光による硬化が可能であって、感度が高く、少ない露光で充分な硬化ができ、レジストとして用いた場合には微細なパターンを好適に形成でき、硬化物が耐熱性および絶縁性に優れる新規な光硬化性組成物およびそれを用いたネガ型フォトレジスト組成
15 物を提供することを目的とする。

また、本発明は、医療用具に用いられるポリイミド薄膜を高精度に、容易に製造する方法およびそのポリイミド薄膜を具備した医療用具を提供することを目的とする。

発明の開示

20 本発明の光硬化性組成物は、

(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、

(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、

および、必要に応じて

(C) 非感光性樹脂

を含有することを特徴としている。なお、「非感光性樹脂」とは、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を指し、ヘテロ環を分子内に含まない高分子化合物などである。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することが好ましく、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)、分子内にヘテロ環を有する化合物(B)および非感光性樹脂(C)の少なくとも1つが、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することがより好ましい。このような本発明の光硬化性組成物では、分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中に1～30重量%含まれることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、フラーレンおよびフラーレン誘導体から選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、化学修飾されたフラーレンを含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物では、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体

の合計が、50～100重量部であることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することが好ましい。このような本発明の光硬化性組成物では、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、

5 アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることが好ましく、また、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも1つの末端にヘテロ環を有するポリマーであることも好ましい。

10 本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、分子量が200～100,000の化合物を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂であることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、非感光性樹脂（C）が、ポリイミド樹脂を含有することが好ましい。

20 本発明のネガ型フォトレジスト組成物は、上記本発明の光硬化性樹脂組成物からなることを特徴としている。

本発明の医療用具の製造方法は、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）および非感光性樹脂（C）の少なくとも1つが、ポリイミド樹脂を含有する本発明の光硬化性組成物、ま

たは、前記分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂である本発明の光硬化性組成物を、基材に塗布し、かかる後、光照射して、厚さ1～1000μmの被覆層を形成することを特徴としている。

本発明の医療用具は、本発明の医療用具の製造方法により得られることを特徴としている。

発明の詳細な説明

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の光硬化性組成物は、（A）光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体と、（B）分子内にヘテロ環を有する化合物と、必要に応じて（C）非感光性樹脂とを含有する。なお、「非感光性樹脂」とは、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を指し、ヘテロ環を分子内に含まない高分子化合物などである。

（A）炭素クラスターおよび／またはその誘導体

本発明で用いることのできる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）は、光増感作用を有する。ここで、光増感作用とは、光照射下で酸素分子にエネルギーを与え、一重項酸素（ ${}^1\text{O}_2$ ）を発生する作用を意味する。

このような炭素クラスターおよび／またはその誘導体としては、フラーレン、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、炭素数が60より少ない炭素クラスター、およびこれらの炭素クラスターを化学的に修飾した誘導体のうち、光増感作用を有するものをいずれも用いることができる。

上記フラーレンとしては、例えば、C₃₆、C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆および一分子中の炭素数が96を超えるかつ最大凝集塊径が30nm以下の高次フラーレンなどを挙げることができ、これらのうちC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₈₂などが好ましく用いられる。

これらフラーレンは、公知の方法によって合成することができる。

例えば、C₃₆の製造方法は New Diamond. vol.16, No.2, 2000, p.30-31 に開示されている。C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀およびC₉₆にの製造方法としては、J. Phy. Chem., 94, 8634 (1990) にアーク放電法による製造方法が、また Z. Phys. D, 40, 414 (1997) にオーブン・レーザー法による製造方法がそれぞれ開示されている。また、一分子中の炭素数が 9 6 を超えかつ最大凝集塊径が 3 0 nm 以下の高次フラーレンは上記アーク放電法の副成物として得ることができる。

これらフラーレンの市販品は、C₆₀ およびC₇₀ としてフロンティアカーボン (株) 製、 MATERIALS TECHNOLOGIES RESEARCH MTR LIMITED 社製などが挙げられ、C₇₆、C₇₈、C₈₄ として MATERIALS TECHNOLOGIES RESEARCH MTR LIMITED 社製などが挙げられる。

上記フラーレン類は、炭素数の異なるフラーレンの混合物でも本発明の目的を達成することができる。その市販品としては、フロンティアカーボン (株) 製、本庄ケミカル社製または MATERIALS TECHNOLOGIES RESEARCH MTR LIMITED 社製の C₆₀ / C₇₀ の混合物が挙げられる。

また、上記フラーレンとしては、その表面に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基などの官能基を有するものであってもよい。上記アミノ基は式 -NR¹₂ で表され、ここで、R¹としてはそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 6 のアルキニル基または分子量 30 ~ 50, 000 のポリエーテル鎖であることができる。上記アミノ基において置換基 R¹ がポリエーテル鎖であるときには、その末端は水酸基または炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基である

ことができる。

上記フラーレン誘導体は、例えば *Science*, 252, 548 (1991) および *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1103 (1992) に開示されているエポキシ化反応、*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1309 (1991) に開示されている1級または2級アミンの付加反応、*J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7301 (1992) に開示されているDiels-Alder反応、あるいは *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1791 (1992) に開示されているポリ水酸化反応などにより合成することができる。

本発明では、炭素クラスターの誘導体としては、化学修飾された炭素クラスターで、光増感作用を有するものをいずれも用いることができるが、化学修飾されたフラーレン（フラーレン誘導体）が好ましく用いられる。

本発明では、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。ヘテロ環を含有する炭素クラスターの誘導体としては、炭素クラスターにヘテロ環を有する基が結合した炭素クラスター誘導体が挙げられ、好ましくは、フラーレンにヘテロ環を有する基が結合した炭素クラスター誘導体が挙げられる。ここで、ヘテロ環を有する基としては、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する基が好ましい。

ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、炭素クラスターとフラン環などのヘテロ環を有する化合物との Diels-Alder 反応によって得ることができる。具体的には、フラーレンなどの炭素クラスターと、フルフリルアルコール、塩化フロイル、カルボキシルフラン、フルフリルアミンなどのヘテロ環を有する化合物とを、両者が溶解する溶剤中で攪拌することで反応を進行させることができる。この場合、炭素クラスターとヘテロ環のモル比が、炭素クラスター／ヘテロ環<1を充たす量で炭素クラスターとヘテロ環を有する化合物とを用い、30～100℃の温度条件で反応を行うのが好ましい。

ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、単独で用いてもよく、その他の炭素クラスターおよび／または炭素クラスター誘導体と組み合わせて用いてもよい。本発明において、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いた場合には、その他の炭素クラスターおよび／
5 または炭素クラスターの誘導体、および、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物との相溶性、溶剤への溶解・分散性に優れるため好ましい。

ヘテロ環を有する炭素クラスター誘導体が、ヘテロ環を複数有し、光照射により架橋あるいは重縮合できる化合物である場合には、特に感度が良好で形成パターンの耐久性に優れる光硬化性組成物とすることができます。

10 また、本発明では、炭素クラスターの誘導体として、炭素クラスターにシロキサン結合を有する基が結合した炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。

本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラー
15 レンおよび／またはその誘導体を含有するのが好ましく、フラーレンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀あるいはそれらの誘導体を含有するのがより好ましく、
フラーレンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀を含有するのがさらに好ましい。

また本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラー
20 レンC₆₀とフラーレンC₇₀の合計が50～90重量%であるフラーレンを含有することも好ましく、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀の合計が50～90重量%である粗製フラーレンを用いることができる。このような粗製フラー
レンを含有する炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を用いる場合には、充分な光増感作用を示し、かつ、高純度な精製フラーレンなどを用いる場合と比較して低コストで、本発明の光硬化性組成物を得ることができる。

本発明で用いる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラー
レンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀を含有する場合には、炭素クラスター

および／またはその誘導体（A）全量中における、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀との合計量が50重量%以上であるのが好ましく、50～90重量%であるのがより好ましい。また、本発明で用いる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）成分100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体の合計は、50～100重量部であることが好ましい。

これらの炭素クラスターおよび／またはその誘導体は、本発明の光硬化性組成物中にはほぼ均一に存在するのが好ましく、可溶とする有機溶剤中に溶解して用いてもよいが、溶解せずに組成物中に分散して用いてもよい。

炭素クラスターおよび／またはその誘導体を分散して用いる場合には、その分散方法としては、たとえば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマーを有機酸で部分的に中和させた分散剤助剤および有機溶剤と、炭素クラスターおよび／またはその誘導体とを容器に入れ、超音波分散、ビーズミル分散など機械的に混合させることにより行うことができる。具体的には、炭素クラスターおよび／またはその誘導体に対して、Avicia 製 Solsperse シリーズ（Solsperse24000など）や味の素製 PB シリーズ、味の素製有機チタネートカップリング剤；ブイレーンアクトシリーズ、共栄社化学製フローレン G 8 2 0 、 Bernd Schwegmann 製 SchwegoWett8037 、 SchwegoFlour8035,8036、楠本化成製ディスパロン DA325、DA375などの分散助剤を1～10%、有機溶剤を20～80%の割合で混合し、超音波ホモジナイザーで10～60分処理する方法や、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、分散助剤および有機溶剤の混合液100重量部に、0.1～1mmのチタニアビーズを100～1000重量部加え、ビーズミル分散機にて処理する方法などが挙げられる。

このような炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）の、光硬化性組

成物中における配合量は、溶媒を除いた組成物 100 重量部中に、好ましくは 0.01 ~ 5 重量部、さらに好ましくは 0.05 ~ 2 重量部である。この配合量が 0.01 重量部未満では、光硬化性に乏しくなり、硬化膜が得られない場合があり、一方、5 重量部を超えると、炭素クラスターが溶剤に充分に溶解あるいは 5 分散せず、塗膜形成時に析出する問題が生じる場合がある。

(B) ヘテロ環を有する化合物

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) に光を照射した際の光増感作用により、ヘテロ環が反応部位となって、架橋あるいは重縮合することのできる化合物で 10 あって、ヘテロ環を分子内に 2 個以上有する。ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環が挙げられるが、本発明で用いる化合物 (B) としては、分子内に複数のフラン環またはチオフェン環を有する化合物が好ましく、フラン環を有する化合物がより好ましい。

本発明で用いる、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、低分子化合物であってもよく、また、高分子化合物であってもよく、これらを混合して用いてもよい。低分子化合物としては、分子量 1000 以下の化合物が、高分子化合物としては平均分子量 2000 以上の化合物が、それぞれ好ましく用いられる。

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) として、分子量 1000 以下の低分子化合物のみを用いる場合には、溶媒を除く光硬化性組成物 100 重量部中における化合物 (B) の割合が、50 重量部以下であると、光硬化性組成物を塗膜形成に適した粘度とするのが容易であるため好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 重量部、特に好ましくは 20 ~ 40 重量部である。50 重量部を超えると塗膜形成時に塗布ムラが生じたり、露光後の現像が不均一になり所望

の形状が得にくくなったりする場合がある。

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）として、平均分子量が 200 0 以上的化合物を用いる場合、化合物（B）としては、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリイミド系ポリマーなどのポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入した化合物、あるいは、ヘテロ環を含むモノマーを共重合させて得られたポリマーが挙げられる。このような化合物（B）は、ポリマーの主鎖末端にヘテロ環を有する化合物であることも好ましい。また、このような化合物（B）は、上記のうち、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することが好ましく、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂としては、ポリイミド樹脂側鎖に少なくとも 2 個の 5 ヘテロ環ユニットが導入されたものが望ましい。

ヘテロ環を有する化合物（B）は、溶剤に可溶であるか、または高分散性であるのが望ましい。ヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含む場合、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂は、溶剤に可溶であるのが好ましく、さらには光硬化性を増す観点から透明性にすぐれた可溶性ポリイミド 10 樹脂であるのが好ましい。

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、分子の長軸方向の少なくとも一つの末端に、ヘテロ環を有していることが好ましい。

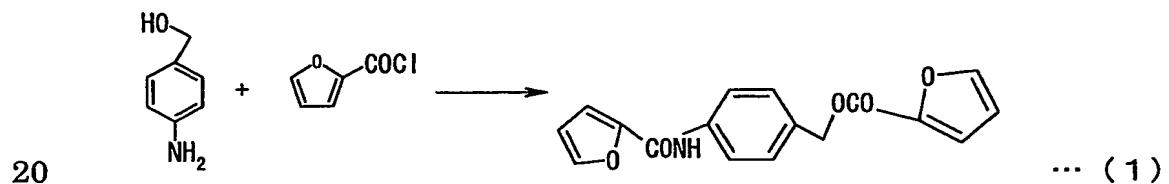
また、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、分子内にシロキサン結合を有することも光硬化性を高めるために好ましい。分子 20 内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が高分子化合物である場合、主鎖中にシロキサン結合が導入されていてもよく、側鎖にシロキサン結合を有する基を有していてもよい。

シロキサン結合を含有する、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、たとえば、シロキサン結合を含有するポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入

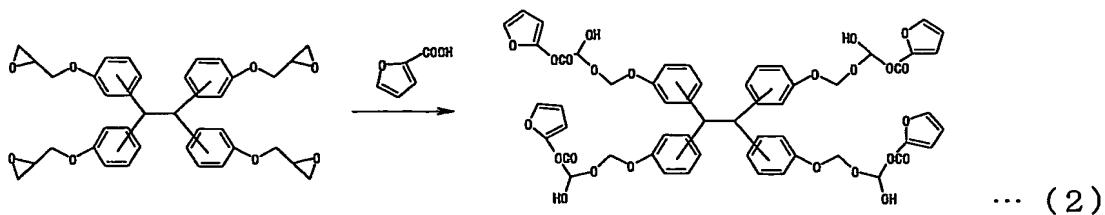
して得るか、ヘテロ環を有するポリマーにシロキサンマクロマーを反応させて得ることができる。シロキサン結合を含有するポリマーとしては、たとえば、ポリイミドの S i 変性物として X-22-8917(信越化学社製)、コンポセラン H901(荒川化学工業社製)、アクリル樹脂の S i 変性物として X-22-8084(信越化
5 学社製)、ウレタン樹脂の S i 変性物として X-22-2760(信越化学社製)、コンポセラン U301(荒川化学工業社製) エポキシ樹脂の S i 変性物としてコンポセラン E 102(荒川化学工業社製)などの市販樹脂が挙げられるほか、F₃-009-01(日本ユニカ一社製)などのシロキサンマクロマー、A-174(日本ユニカ一
10 社製)などのシロキサン含有モノマーをアクリル樹脂合成時に共重合させて製造することができる。

以下、ヘテロ環としてフラン環を有する化合物について、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) を具体的に説明するが、ヘテロ環としてチオフェン環を有する化合物についてもこれと同様である。

分子内に複数のフラン環を有する低分子化合物としては、好ましくは分子量
15 1000以下、より好ましくは分子量200～1000の化合物が望ましく、たとえば、フロイン、フリル、フルフリン、フルフリルスルフィドなどの化合物のほか、たとえば、p-アミノベンジルアルコールと2-塩化フロイルから合成される、下記式(1)で表される化合物、



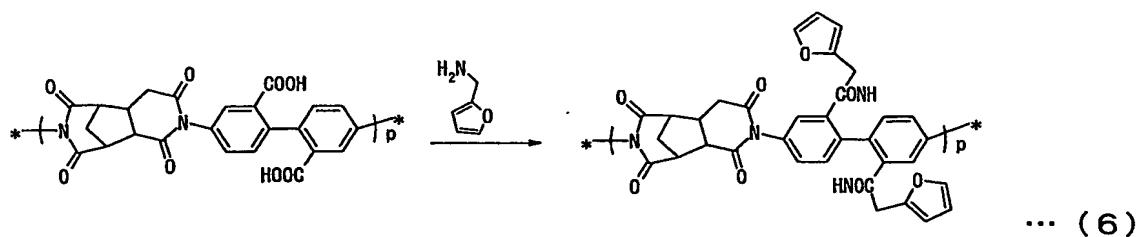
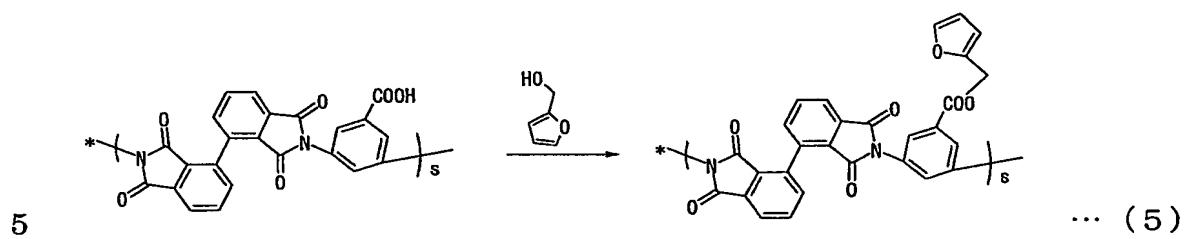
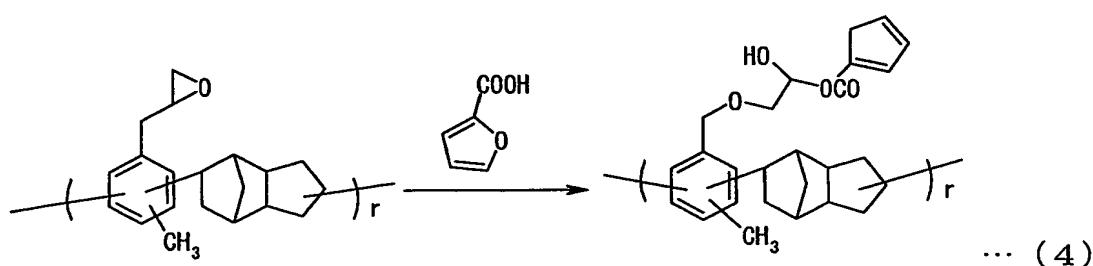
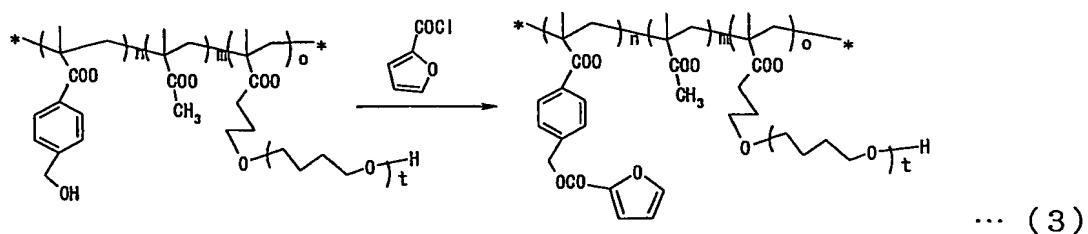
多官能エポキシ化合物に2-カルボキシルフランを付加反応させた、下記式(2)で表される化合物、



および、テトラカルボン酸無水物に、フルフリルアミンを反応させた化合物などが挙げられる。

分子内に複数のフラン環を有する高分子化合物としては、平均分子量が 1000 以上、好ましくは 2000 以上、より好ましくは 2000~100,000 の化合物が望ましく、たとえば、フルフラール、フルフリルアルコール及び／又はフェノール樹脂との縮合物であるフラン樹脂、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーあるいはポリイミド系ポリマーに、フラン環を導入した化合物、あるいは、フラン環を有するモノマーを共重合させて得られたポリマー（たとえば、フルフラール、フルフリルアルコール及び／又はフェノール樹脂との縮合物であるフラン樹脂）などが挙げられる。

具体的には、たとえば、アクリル系ポリマーと塩化フロイルなどのフラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（3）で表されるような高分子化合物；エポキシ系ポリマーとカルボキシルフランなどのフラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（4）で表されるような高分子化合物；ポリイミド系ポリマーとフルフリルアルコールやフルフリルアミンなどの、フラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（5）、（6）で表されるような高分子化合物などが挙げられる。



なお、式中、 $m \sim s$ はそれぞれ正の整数を表し、 t は 1 ～ 10 の整数を表す。

ここで、たとえば上記式 (3) で表されるようなアクリル系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるアクリル系ポリマーは、フラン環を導入する部位となる官能基を有する (メタ) アクリルモノマーと、必要に応じて併用可能なモノマーとを (共) 重合して得られる。

(メタ) アクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、ヘキサヒドロフタル酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル、コハク酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル等のカルボキシル基含有モノマー類；(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有モノマー類；メタクリロイルオキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマー類等のモノマー類が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

上記 (メタ) アクリルモノマーと併用可能なモノマーとしては、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、グリシジル (メタ) アクリレート、ジシクロペントニル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマー類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類等、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸プロピレングリコールポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸エチレングリコールポリプロピレングリコールなど側鎖にプロピレングリコール鎖、ブチレングリコール鎖、エチレングリコール鎖を含む (メタ) アクリル酸エステル等、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)などが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

アクリル系ポリマーは、上記モノマー類の共重合反応によって合成すること

ができ、共重合反応はラジカル重合するが適当で、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などによって行うことができる。中でも、溶液重合法が好ましく、その際に用いられる溶媒としては、モノマーと反応しないもので、生成するアクリル系ポリマーが溶解する溶媒であれば特に制限されないが、メ 5 タノール、エタノール、n-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオ 10 ン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

また、たとえば上記式(4)で表されるようなエポキシ系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるエポキシ系ポリマーとしては、フラン環を導入する部位となるエポキシ基を複数有する高分子化合物をいずれも用いることができ、具体的には、たとえば、上記例示のポリマーの 15 ほか、油化シェルエポキシ社製エピコート154、エピコート157S65、エピコート1032、三井化学社製VG3101などのノボラック系樹脂をベースとした固形エポキシ化合物、ダイセル化学社製エポリードGT401などの脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

さらに、本発明では、分子内にヘテロ環を有する化合物(B)が、たとえば 20 上記式(5)、(6)で表されるような、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂であることも好ましい。化合物(B)がヘテロ環含有ポリイミド樹脂である本発明の光硬化性組成物は、フォトレジスト組成物として好適に使用できるとともに、医療用具の製造にも好適に使用できる。

上記式(5)、(6)で表されるような、ポリイミド系ポリマーから誘導され

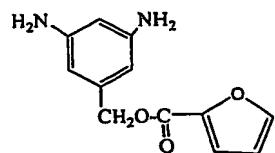
る高分子化合物を製造する際に用いることのできるポリイミド系ポリマーは、酸無水物と、ジアミンとから合成される溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーである。ポリイミド系ポリマーを製造する際の、酸無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、酸無水物の酸無水物基が0.2～5当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3～1.2当量となる割合であるのが望ましい。

溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーは、酸無水物とジアミンを非プロトン系極性溶媒中、通常-20°C～150°C、好ましくは0～100°Cの温度条件下で重縮合反応させてポリアミック酸とした後、ピリジン、無水酢酸にて化学イ10ミド化することにより得ることができる。

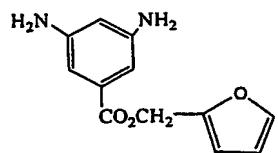
また、酸無水物とジアミンの比率を1より大きくすることでポリマー末端を酸無水物構造にすることができ、ここにフルフリルアミンを反応させることでポリイミド末端にフラン環を導入することも可能である。

酸無水物としては、たとえば、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロー-5-(テ15トラヒドロー-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロー-8-メチル-5-(テトラヒドロー-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.02,7]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン、ブタンテトラカルボン酸二無水物などの化合物を挙げることができる。

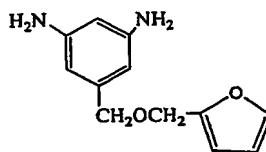
ジアミンとしては、フラン環を分子内に含有するジアミン化合物（たとえば特開2001-302598号公報に記載の下記化合物1-(1)～1-(6)など）や、フラン環を導入する部位（官能基）を有するジアミンを用いるのがよく、たとえば、3, 5-ジアミノ安息香酸、下記式(7)、(8)、(9)に示すジアミン化合物などが挙げられる。



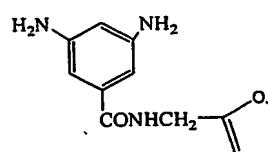
1-(1)



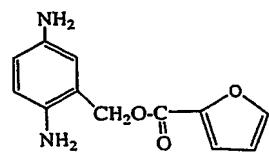
1-(2)



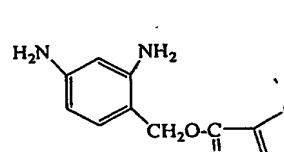
1-(3)



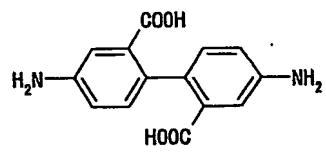
1-(4)



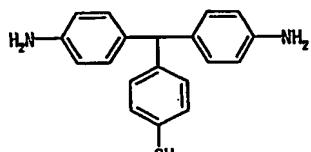
1-(5)



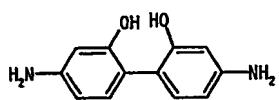
1-(6)



... (7)



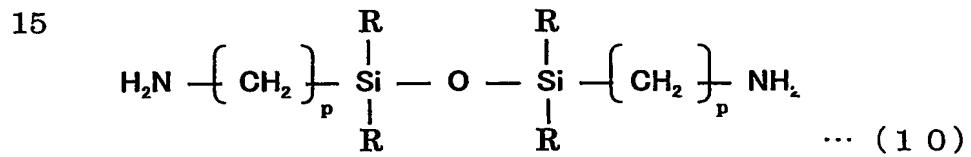
... (8)



... (9)

15 また、フラン環を導入する部位（官能基）を有するジアミンとともに、その

他のジアミンを併用することができる。併用可能なその他のジアミンとしては、
 p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]5-プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン及び1,1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,10-7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]一ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族ジアミン、下記式(10)で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。



20

(式(10)中、Rは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示し、pは1～3の整数であり、qは1～20の整数である。)。

本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物(B)を、光増感作用を有する炭素クラスターおよび/またはその誘導体(A)に対して、ヘテロ環の含有の割合が1～100,000倍モル量、好ましくは50～20,000倍モル量の範囲で用いるのが望ましい。

また、本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合

物（B）を、溶媒を除く光硬化性組成物100重量部中に、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上含有するのが望ましい。5重量部未満では、塗膜の光硬化が不十分となり、所望の形状をパターニングすることが困難となる場合がある。化合物（B）の含有量は、光硬化物の架橋密度に影響し、含有量が多くなるほど架橋密度が高くなり、高強度、低弾性（硬くて脆い）の硬化物が得られる。化合物（B）の含有量を適宜調節することで硬化膜の物性値を制御することが出来る。

（C）非感光性樹脂

本発明の光硬化性組成物は、所望の粘度の組成物とする目的、あるいは、塗膜の膜物性を調整する目的で、必要に応じて非感光性樹脂、すなわち、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を含有することができる。本発明で用いることのできる非感光性樹脂としては、たとえば、上述したヘテロ環を有する高分子化合物を製造する際に用いられる、アクリル系ポリマー、固形エポキシ樹脂などのエポキシ系ポリマー、可溶性ポリイミドなどのポリイミド系ポリマー、シロキサン結合を含有するポリマー；その他、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、シリコーンゴム粒子、SBR,NBR 架橋ゴム粒子などが挙げられる。これらのうち、芳香環を核水添することで可視光領域の透明性を改善した樹脂や、構成成分に脂肪族化合物を用いた樹脂が好ましく用いられる。

本発明で用いる非感光性樹脂（C）は、耐熱樹脂であることが好ましく、分子内にシロキサン結合を有していることも好ましい。非感光性樹脂（C）が分子内にシロキサン結合を有している場合には、シロキサン結合を主鎖中に有していてもよく、また、シロキサン結合を有する基を側鎖に有していてもよい。

これら非感光性樹脂（C）の使用量は、ヘテロ環含有化合物100重量部に対して0～1000重量部であるのが望ましい。

また、本発明の光硬化性組成物では、特に分子内にヘテロ環を有する化合物(B)が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂ではない場合に、非感光性樹脂(C)としてポリイミド樹脂を含有することも好ましい。非感光性樹脂(C)として好適なポリイミド樹脂としては、溶剤に可溶な可溶性ポリイミドが好ましく、
5 さらには光硬化性を増す観点から透明性に優れた可溶性ポリイミド樹脂が好ましい。このようなポリイミド樹脂は、医療用具に用いた場合などの生体適合性の観点から、溶剤を除いた本発明の光硬化性組成物100重量部中に50重量部以上、好ましくは60重量部以上、より好ましくは80重量部以上の量で用いることができる。(C)成分としてポリイミドを含む本発明の光硬化性組成物
10 を用いて医療用具を製造する場合、該ポリイミドが50重量%未満では、生体適合性が不十分であったり、被覆層の膜強度が不足して耐久性に劣ったりする場合がある。

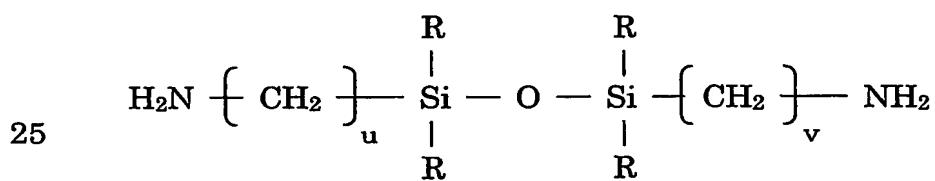
(C)成分として好ましく用いられる溶剤可溶性のポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンとから合成することができる。ポリイミド樹脂を製造する際の、
15 酸無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基1当量に対して、酸無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは0.3~1.2当量となる割合であるのが望ましい。

溶剤可溶性のポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンを非プロトン系極性溶媒中、通常、-20°C~150°C、好ましくは0~100°Cの温度条件下で重
20 締合反応させてポリアミック酸とした後、ピリジン、無水酢酸にて化学イミド化することにより得ることができる。

酸無水物としては、例えば、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,

5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,5]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロー-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオンなどの化合物を挙げることができ、透明性、溶解性に優れた可溶性ポリイミドが得られる。

ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミンおよび1,1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]一ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族ジアミン、下記式で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。



(式中、Rは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示し、uは1～3の整数であり、vは1～20の整数である。)

シロキサン結合を有する化合物

本発明の光硬化性組成物は、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有するすることが好ましい。分子内にシロキサン結合を有する化合物は、酸素の塗膜への溶解、励起酸素の塗膜中での拡散を高めるために有効であり、光硬化性組成物中あるいはそれから形成された塗膜中に均一に相溶あるいは分散しているのが望ましい。

分子内にシロキサン結合を有する化合物は、上述した炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物(B)、非感光性樹脂(C)のいずれかの成分に含有されることが望ましいが、成分(A)、(B)、(C)とは独立して含有されていてもよい。分子内にシロキサン結合を有する化合物が、上記(A)、(B)、(C)の少なくとも一つに含有される場合には、シロキサン結合が、本発明の光硬化性組成物中に均一に相溶あるいは分散しやすいため好ましい。

溶剤

本発明の光硬化性組成物は、各組成成分の選定に応じて、適宜選択して有機溶剤を含有することができる。本発明で用いる溶剤は、光硬化性組成物の各組成成分を溶解するものが好ましいが、均一に分散するものであってもよい。溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、ベンズアルデヒド、フルフリルアルコール、フルフラ

ール、ベンゾニトリル、 γ -ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

これらのうち、塗膜の均一性、安全性から、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロヘキサン、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、ベンズアルデヒド、フルフリルアルコール、フルフラール、 γ -ブチロラクトンが好ましく用いられる。

溶剤は、本発明の光硬化性組成物が、所望の粘度あるいは濃度となる量で用いることができ、たとえば、光硬化性組成物の固形分濃度を、通常5～60重量%、好ましくは10～50重量%程度とすることができる。

光重合開始剤

本発明の光硬化性組成物は、感光特性の調整のため、光増感作用を有する炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)以外に、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤などを少量含有していてもよい。

光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α '-ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチル

アミノー 1 – (4 – モルホリノフェニル) – 1 – ブタン – 1 – オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1, 4 – ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス (トリクロロメチル) – s – トリアジン等のハロゲン化合物；ジ – t – ブチルパーオキサイド等の過酸化物；2, 4, 6 – トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド類等が挙げられる。また、市販品としては、
5 イルガキュア 184、651, 500, 907、CG1369、CG24-6
1、ダロキュア 1116, 1173 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、ルシリル LR8728, TPO (BASF 社製)、ユベクリル P36 (U
10 CB 社製) 等を挙げることができる。

また、光カチオン重合開始剤としては、公知の光カチオン重合開始剤を用いることができ、たとえば、ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセット PP-
33 (旭電化工業 (株) 製)、スルホニウム塩であるオプトマー SP-150,
170 (旭電化工業 (株) 製)、メタロセン化合物であるイルガキュア 261 (チ
15 バ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 等の市販品を用いることができる。

本発明では、このような光重合開始剤を上述した (A)、(B)、(C) 成分に加えて用いることができるが、本発明の光硬化性組成物を用いて医療用具を製造する場合には、生体に及ぼす影響などの観点から、炭素クラスターおよび/またはその誘導体 (A) 以外の光重合開始剤を用いないことが好ましい。

20 その他の成分

本発明の光硬化性組成物は、その効果を損なわぬかぎり、必要に応じて上記以外の成分を含有することができる。その他の成分としては、たとえば、従来公知のネガ型フォトレジスト組成物の添加剤として使用可能なものが挙げられる。

なお、本発明の光硬化性組成物を用いて医療用具を製造する場合には、生体に及ぼす影響などの観点から、光硬化性組成物中に低分子量のその他の成分を含有しないことが好ましい。

＜光硬化性組成物＞

- 5 本発明の光硬化性組成物は、上記各成分からなる組成物であって、光照射により、その成分が架橋あるいは重縮合して、硬化する性質を有する。このような本発明の光硬化性組成物は、通常、溶剤を含有し塗布に適した粘度に調整した光硬化性組成物として用い、塗膜を形成し、溶剤を除去した後、光照射により硬化させることができる。
- 10 本発明の光硬化性組成物は、上記各成分を周知の方法で混合して得ることができるが、たとえば、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を最も溶解度の高い溶剤に高濃度に溶解させたA溶液と、その他の成分を樹脂成分を溶解し得る溶剤に溶解したB溶液とを調製し、B溶液にA溶液を徐々に加えることで調製することができる。
- 15 本発明の光硬化性組成物は、その成分として、光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有するため、光照射によって（A）が酸素を励起し、励起酸素が、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）のヘテロ環における重縮合を促進するため、その他の光重合開始剤を用いない場合であっても、可視光あるいは紫外光を含む広範な波長領域で優れた感度特性を示し、特にシロキサン結合を有する化合物を含有する場合には、架橋反応の媒体となる励起酸素の移動度を高め、より優れた感度特性を示す。
- 20 また、本発明の光硬化性組成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性を向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性

また、本発明の光硬化性組成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性を向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性

組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる。

このような本発明の光硬化性組成物は、微細なパターンを形成しうるネガ型フォトレジスト組成物として好適に使用でき、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射5 履歴で製造することができる。

また、本発明の光硬化性組成物は、微細な形状の素材上にも塗膜を形成でき、本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物が、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる特性により、各種素材への被膜形成用素材としても好適に用いることができる。被膜を形成する素材としては、ガラス、金属などの無機素材、プラスチックなどの有機素材のいずれでもよく、たとえば医薬品容器の被覆材などの用途に用いることができる。

このような本発明の光硬化性組成物を、ネガ型フォトレジスト用組成物として用いる場合、たとえば、以下のようにしてパターン形成を行うことができる。

<パターンの形成方法>

15 所望の粘度、濃度に調整した本発明の光硬化性組成物を、基材に塗布し、乾燥により溶剤を除去し、露光、現像を行うことにより、微細なパターン形状を得ることができる。

塗布は、通常の塗膜形成方法を使用することができ、具体的には、例えばスクリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法等を挙げることができる。

塗布する基材は、膜が塗布可能であれば特に制限されない。例えば基材として、ポリエステル、ポリカーボネート、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ガラス、シリコンなどのフィルム又は基材が挙げられる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、シリコン基材

が好ましい。

前記塗膜の乾燥温度は、後の各工程に影響がない程度に前記膜中の溶剤が除去できる温度で、具体的には、例えば60～130℃程度である。膜の厚さは、通常0.5～50μmである。

5 次に、所定の形状に可視光、紫外光などの放射線を照射し、現像して造形する工程に進む。前記膜に、所望の形状に放射線を照射して露光し、露光部分を架橋させて不溶化した後、現像液を使用して未露光部分を溶解、除去して造形する。この際用いられる放射線としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、g線、i線ステッパー等の紫外線または電子線、

10 レーザー光線等である。放射線の照射は、放射線が紫外線の場合は、通常マスクパターンを介して照射するが、電子線あるいはレーザー光線等の場合は、マスクを介せずに直接所望の形状に照射するのが好ましい。また、上記現像液としては、アルカリ現像液、有機溶剤現像液または水性現像液を用いることができる。

15 また、上述した本発明の光硬化性組成物は、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することも好ましく、また、非感光性樹脂（C）がポリイミド樹脂を含有することも好ましい。本発明の光硬化性組成物は、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である場合においても、上述のように炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）以外の光

20 重合開始剤を用いない場合であっても可視光あるいは紫外光を含む広範な波長領域で優れた感度特性を示し、特にシロキサン結合を有する化合物を含有する場合には、架橋反応の媒体となる励起酸素の移動度を高め、より優れた感度特性を示す。

また、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組

成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性が向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性ポリイミド樹脂組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる。

5 さらに、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物は、微細な形状の素材上にも塗膜を形成でき、従来の熱焼成タイプまたは蒸着重合タイプのポリイミドに代わって、ポリイミド薄膜を高精度に容易に形成することができる。光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる特性により、各種素材への被膜形成用素材としても好適に用いることができ、被膜を形成する素材としては、ガラス、金属などの無機素材、プラスチックなどの有機素材のいずれでもよく、例えば医薬品容器の被覆材などの用途に好適に用い
10 ることができる。

本発明の光硬化性組成物から薄膜を形成するには、通常、光硬化性組成物を
15 基材に塗布し、乾燥した後に光照射することで、基材表面に硬化膜を容易にコートすることができ、成膜を低温、短時間で行うことができる。また、このような光硬化性組成物が、光硬化性のレジストであることにより、光照射を任意のマスクパターンを介して行うことで、所望形状にパターニングされた硬化を基材上に形成することができ、たとえば医療用具を製造する場合には、設定する形状によって生体適合性を容易に一段と改善することも可能となる。

このような本発明の光硬化性組成物から、硬化膜を形成する方法としては、光硬化性ポリイミド樹脂組成物を基材に塗布し、乾燥により溶剤を除去した後に光を照射して樹脂を硬化させる方法が挙げられ、照射する光を制御し、未露光部を洗浄することによってパターン化された硬化膜が得られる。

塗布する基材は、膜が塗布可能であれば特に制限されない。例えば基材として、ポリエステル、ポリカーボネート、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ガラス、シリコン、セラミクス、SUSなどのフィルムまたは基材が挙げられる。

5 塗布方法は基材がシート状の場合は、スクリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法などを挙げることができ、マンドレルのように棒状の場合はディップコート、スプレーコートなどの方法により行うことができる。

塗布後の乾燥は組成物中の溶剤がある程度除去され、塗膜が流動しない状態にできれば十分であり、通常は60～130°C程度である。

10 一回の塗布で形成される膜厚としては1～100 μmである。

パターンを有するフォトマスクのパターンや素材などには特に制限はない。また、硬化に必要な光の種類（波長、強度）や照射時間などは、光硬化性樹脂組成物の組成に応じて適宜決定できるが、例えば、200～800 nmの波長範囲の光を1秒間～10分間照射することができる。なお、400～800 nmの波長範囲の可視光のみでも良好に硬化させることができる。

また、光の照射量は、通常100～3000 mJ、好ましくは500～2000 mJである。

本発明の光硬化性組成物から硬化膜を形成する場合には、その光硬化メカニズムから、露光時に塗膜に対して酸素供給が行われる必要があり、フォトマスクを塗膜に密着させて露光する方式は好ましくない。

光照射された塗膜は、架橋反応の促進、残留溶剤除去のために100～150°Cで焼成した後に必要あれば現像処理を行い、さらに乾燥を150～200°Cの温度で行って塗膜中の溶剤、水を除去する。

これらの工程（塗布一乾燥一露光一焼成一現像一乾燥）を繰り返すことによ

って、1 μ mから1,000 μ mまで、好ましくは10～100 μ mまでのポリイミド薄膜などの硬化薄膜が精度よく形成でき、さらにマスクパターンを用いて露光を行うことによって、ポリイミド薄膜などの硬化膜表面を所望の形状に加工することも可能である。

5 光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物を用いて、医療用具を製造する場合、医療用具表面に形成された薄膜の生体と接する表面の形状は、細胞増殖性などの特性に大きく影響することが知られている。たとえば本発明により、特開2001-149061号公報に提案されている形状を達成することも、マスク露光一現像処理によって容易に可能である。

10 また、特開昭60-247515号公報、米国特許第4, 575, 330号明細書（特開昭62-35966号公報）、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報などによって提案されている光学的立体造形法を、光硬化性ポリイミド樹脂組成物などの本発明の光硬化性組成物に適応することも可能であり、複雑形状のポリイミド構造体を容易に具現化することができる。

15 この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性ポリイミド樹脂組成物の液面に、紫外線レーザーなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるという利点がある。

本発明によれば、ネガ型フォトレジスト組成物として好適に使用でき、高い感度特性で微細なパターンを形成でき、耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れた硬化膜を製造できる光硬化性組成物を提供することができる。本発明の光硬化性組成物を用いると、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で
5 使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射履歴で製造することができる。

また、本発明によれば、特定の光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物により、所望の微細な形状、膜厚のポリイミド樹脂被膜を好適に形成することができ、形成されたポリイミド被膜は、力学物性、耐熱性、生
10 体適合性に優れるため、医療用具への適応が可能となり、優れた医療用具の製造方法、および医療用具を提供することができる。

すなわち、従来医療用具に用いられるポリイミドは、蒸着重合法、ポリイミド前駆体の高温焼成によって形成する方法が主流であり、ポリイミド樹脂の形状、膜厚の制御はほぼ手作業に近く、工業的な量産性に著しく劣るものであつ
15 たのに対して、本発明では、光硬化方式によりこれら加工上、量産上の問題を一気に解消し、医療用イメージファイバ、医療用カテーテル、医療用チューブ、バッグなどの医療用具の性能を飛躍的に高めることができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

調製例 1

粗製フラーレン(本庄ケミカル社製；フラーレンC₆₀を約85%含有)7gをトルエン100mlに懸濁・溶解し、この溶液に閃光放電ランプ(USHIO社製)を電流密度2kA/cm²、パルス幅0.3msの条件で10パルス照射して、炭

素クラスター類（A）を得た。

炭素クラスター類（A）をTOF-MSにて質量分析したところ、C₆₀の1分子当たり、平均で酸素原子が1～5個付加しており、J.Am.Chem.Soc, 114, 1103(1992)にあるように、エポキシ化が進行したフラーレンの混合物であることが推察された。

調製例2

粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製; フラーレンC₆₀を約60%含有)10g、Solsperse20000(Avicia社製)0.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40g、0.5mmφのチタニアビーズを50gをビーズミル分散機にて分散混合した。

チタニアビーズを金網で除去し、フラーレン分散液(固形分濃度=16%)である炭素クラスター類（B）を45g得た。分散液は沈降が全く見られず、5°Cで1ヶ月放置しても安定であった。

調製例3

後述する調製例6で合成した化合物(ロ)5gと粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製; フラーレンC₆₀を約60%含有)0.1g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gを遮光した容器に入れ、超音波照射下、80°Cで5時間反応混合させた。

反応混合前は、粗製フラーレンのほとんどが沈降していたが、反応混合後は沈降が全く見られず、5°Cで1ヶ月放置しても安定であった。

この溶液(固形分濃度33%)を炭素クラスター類（C）とする。

調製例4

フランカルボン酸1gと粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製; フラーレンC₆₀を約60%含有)100gをトルエン溶剤中で3時間還流加熱した後、

トルエン及び未反応フランカルボン酸を留去一乾燥し、生成物を 100 g 回収した。

回収物の元素分析から、フラン由来と思われる酸素を検出した。得られた生成物を炭素クラスター類 (D) とする。

5 調製例 5

エポライト 1031S(油化シェルエポキシ社製) 10 g を N,N-ジメチルアセトアミド 100 g に溶解し、2-塩化フロイル 8 g を加えた。この溶液にピリジン 10 g を滴下し、3 時間攪拌した。希塩酸 150 g を滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、化合物 (イ) を 13 g 得た。

10 調製例 6

エポキシ化合物エポリード PB3600(ダイセル化学社製) 10 g を N,N-ジメチルアセトアミド 100 g に溶解し、2-塩化フロイル 10 g を加えた。この溶液にピリジン 9 g を滴下し、3 時間攪拌した。希塩酸 150 g を滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、フラン環が側鎖に導入された化合物

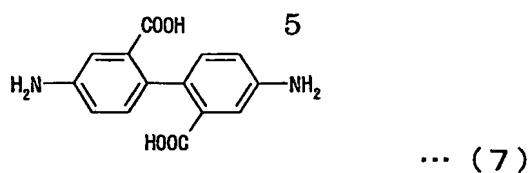
15 (ロ) を 14 g 得た。

調製例 7

4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 2. 39 g、下記式 (7) で表される化合物 1. 55 g、ジアミノジフェニルメタン 1. 05 g、LP-7100(信越化学社製) 0. 1 g と γ -ブチロラクトン 11. 5 g を混 20 合し、60°Cで12時間密閉下で反応させた。次いでピリジン 4. 2 g、無水酢酸 4. 3 g を加え、110°Cで4時間反応させた後、ポリマーをメタノールで析出させて 4. 7 g 回収した。

次いで、ポリマー 3 g を N,N-ジメチルアセトアミド 50 g に溶解し、2-塩化フロイル 0. 5 g を加えた。この溶液にピリジン 1 g を滴下し 3 時間攪拌し、

希塩酸 7.0 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。得られた回収物には NMR、IR 分析からポリイミド構造とフラン環が確認された。この化合物を化合物 (ハ) とする。



調製例 8

メタクリル酸メチル 3.0 g、メタクリロイルオキシベンジルアルコール 1.0 g、メタクリル酸ベンジル 1.0 g、スチレン 5.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2.00 g、アゾビスイソブチリロニトリル 1 g を混合し、80°Cで3時間ラジカル重合反応させた後、大量のメタノールに開けてポリマーを回収した。回収したポリマー 5 g を N,N-ジメチルアセトアミド 1.0 g に溶解し、2-塩化フロイル 3.5 g を加えた。この溶液にピリジン 3 g を滴下し 3 時間攪拌し、希塩酸 3.0 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。この化合物を化合物 (ニ) とする。

調製例 9

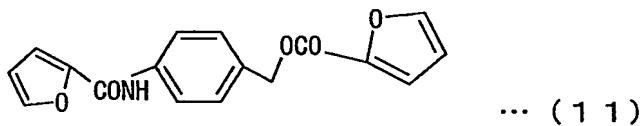
1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロー-8-メチル-5-(テトラヒドロー-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン 12.0 g、上記式 1-(4) で表される化合物 2.87 g、ジアミノジフェニルメタン 5.08 g、フルフリルアミン 0.22 g と γ -ブチロラクトン 32.5 g を混合し、60°Cで 12 時間密閉下で反応させた。次いで γ -ブチロラクトン 50.5 g、ピリジン 15.2 g、無水酢酸 15.3 g を加え、80°Cで 4 時間反応させた後、ポリマーをメタノールで析出させて 19.7 g 回収した。

得られた回収物にはNMR、IR分析からポリイミド構造とフラン環が確認された。この化合物を化合物(ホ)とする。

実施例1

5 (1) 感光性組成物の調製；

感光剤として予めトルエンに0.5%濃度に溶解させた溶解した粗製フーレン(本庄ケミカル社製；フーレンC₆₀を約85%含有)1gを、ヘテロ環含有化合物として、下記式(11)で表される化合物(1)10g、溶剤としてシクロヘキサン50g、添加剤としてリカコートSN-20(新日本理化社製)10gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。



(2) 塗膜の作成およびパターニング；

シリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて上記感光性樹脂組成物を塗布して、塗膜を90°Cで10分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ5μmの塗膜に形成した。

次いで、露光用マスク(口径5μmのパターン)を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は100mJ/cm²(i線(波長365nmの紫外線)での測定値)とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液としてdip現像処理を50秒間行った。次いで超純水による水洗処理を行った。走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が5μm±0.5μm、高さが5μm±1μm

と、寸法精度が高いレジストパターンが得られ、露光・現像の評価は「良好」であった。

(3) 薄膜の物性評価；

薄膜の誘電率、抵抗値、耐熱性、耐久性を、露光一現像処理を経た $5 \mu\text{m}$ 膜 5 厚の薄膜で行ったところ、誘電率は 3. 1、抵抗値は $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、耐熱性は 300°C における重量減少が 3 % であった。

耐久性は、銅スパッタ処理をしたシリコンウェハー上に薄膜を形成した後、薄膜上に銅スパッタ銅電解メッキ処理を行い、薄膜を銅で挟み込んだサンプルを準備し、PCT(121°C 、100%RH、2 atm、168hr)前後でのピール強度を 10 測定してその強度低下率で評価を行った。低下率は 5 % であった。

なお、各物性値に対して実用上求められる性能値は、以下の通りであり、いずれもがこれら要求をクリアしており、実用特性は良好であった。

- ・誘電率；< 3. 5、
- ・抵抗値； $> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、
- 15 ・ 300°C における重量減少；< 10 %、
- ・ピール強度低下率；< 20 %

実施例 2～10

実施例 1において、用いた各成分および量を表 1 に示すように変更したことの他は、実施例 1 と同様にして、感光組成物の調製、塗膜の作成およびパテー 20 ニング、薄膜の評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 1

	感光剤 種 量	ペテロ環含有化合物 種 量	ペテロ環含有化合物 含有割合 % * 1)	ペテロ環含有化合物/ 感光剤モ ル比 * 2)	溶剤	その他成分	その他樹脂の ヘテロ環含有化合 物に対する割合 (重量部)	全固形分 濃度(%)
実施例1 粗製フラー-レン(本庄ケ ミカル社製)の0.5%トル エン溶液	1g	化合物(1)	1g	29	860 シクロヘキサ ン 10g	SN-20 12g, F3-009-01(日本ユカ-社製) 0.5g	290	15
実施例2 炭素クラスター類(A)	5mg	化合物(1)、 化合物(八)	1g、 3g	21	1430 シクロヘキサ ン 10g	イルガキア7261(チハ・スベシャルティケミ カルズ(株)製) 100mg、 コボセラフE102(荒川化学工業社 製) 1g(50%soh)	25	31
実施例3 炭素クラスター類(B)	2g	化合物(口)、 化合物(八)	1g、 3g	0	17 プロピレングリコ ルモノチルエーテル アセテート 20g	ベンゾフエノン 0.1g	0	16.6
実施例4 炭素クラスター類(A)	0.5g	化合物(二)	20g	0	43 シクロヘキサ ン 100g	X-22-8917(信越化学社製) 40g	400	37
実施例5 炭素クラスター類(C)	3g	化合物(八)	30g	0	45 トノン 100g	トノン 100g	0	23
実施例6 炭素クラスター類(D)	60mg	化合物(1)	1.30 g	32	10030 シクロヘキサ ン 20000g	SN-20 70g, X-22-8917(信越化学社製) 200g イルガキア7261(チハ・スベシャルティケミ カルズ(株)製) 100mg、 エボリートGT401(ダイセル化学社製)	208	17
粗製フラー-レン(フロン テイアカーボン社製)、 炭素クラスター類(A)	1g、 50mg	化合物(八)	2g	0	2.8 乳酸エチル 5g	シクロヘキス トリノン 100mg、 アシクロテキストリノン 100mg、 アセテート 20g	50	45
実施例8 コランニユレン	10mg	化合物(口)	3g	0	230 トノン 4g	トノン 4g X-22-8917(信越化学社製) 8g	267	31
粗製フラー-レン(本庄ケ ミカル社製)の0.3%ベン ズアルデヒド溶液	4g	化合物(木)	1.2g	0	37 シクロヘキサ ン 4g	シクロヘキサ ン 4g X-22-8917(信越化学社製) の 18%シクロヘキサン溶液 8g	660	15
粗製フラー-レン(本庄ケ ミカル社製)の0.3%ベン ズアルデヒド溶液	4g	化合物(木)	1.2g	0	577 シクロヘキサ ン 4g	シクロヘキサ ン 4g X-22-8917(信越化学社製) の 18%シクロヘキサン溶液 4g、 タフランVF934K(日立化成製) ラン樹脂 0.72g	37.5	15

* 1)全固形分中の低分子ペテロ環含有化合物の割合
* 2)感光剤のモル数は、感光剤が全てC60純品として算出した値。 フラン環量は合成に用いたフラン化合物量を元に算出。

表2

	5μ パターニング性	誘電率	抵抗値 (Ω·cm)	重量減少率 (%)	ピール強度 低下率 (%)
実施例1	良好	3.1	10 ¹²	3	5
実施例2	良好	3.3	10 ¹²	7	4
実施例3	良好	3	10 ¹²	8	10
実施例4	良好	3.4	10 ¹¹	8	5
実施例5	良好	3	10 ¹²	1	10
実施例6	良好	3.4	10 ¹⁰	9	18
実施例7	良好	2.8	10 ¹³	3	6
実施例8	良好	3.4	10 ¹⁰	9	6
実施例9	良好	3.3	10 ¹⁰	7	6
実施例10	良好	3.5	10 ¹⁰	9	6

比較例 1

感光剤として予めトルエンに0.5%濃度に溶解させた溶解した粗製フーレン（フロンティアカーボン社製；フーレンC₆₀を約60%含有）1gを、ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてジクロロベンゼン50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例1と同様に基板に膜厚5μmに成膜し、露光-現像処理を行ったところ、塗膜が全て現状液に溶解し、100mJ/cm²の照射量では塗膜の光硬化が十分進んでいないことが分かった。

比較例 2

感光剤として予めジクロロベンゼンに0.7%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレンC₆₀を約85%含有）1gを、
ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を
5 調製した。

実施例1と同様に基板に塗布しようとしたが、フラーレンが析出し、均一な塗膜が得られなかつた。

実施例1 1

3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル 8.47g (0.03
10 92モル) と 4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-
テトラオン 8.78g (0.0392モル) をN-メチル-2-ピロリドン5
0m1中、60°Cで攪拌し、ポリアミック酸の溶液を得た。

次いで、その反応混合液にピリジン 15.5g、無水酢酸 16g を加え
てさらに110°Cで5時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性
15 ポリイミド15gを回収した。

一方、テトラヒドロフラン50m1にフルフリルアルコール 5.00g (0.
0510モル) を溶解し、0°Cに保ちながら、三臭化リン 4.90g (0.0
181モル) を滴下した。約2時間攪拌したのち水を加え、100m1のエー
テルを用いて有機成分を2回抽出した。エーテル層を炭酸水素ナトリウムで洗
20 い、モレキュラーシーブ30gを加えて一晩乾燥し、ろ過することによりフルフ
リルブロミドのエーテル溶液を得た。得られた溶液についてFT-IR、¹H-
NMRおよび¹³C-NMRによる分析を行い、フルフリルブロミドであること
を確認した。

次いで、上記の可溶性ポリイミド 15gにγ-ブチロラクトン150m1

を加えて溶解し、フルフリルプロミド 7.70 g を含むエーテル溶液および炭酸カリウム 6.50 g を添加し、80°Cで約2時間攪拌した。

次に、メタノールを用いて再凝固沈殿処理を行い、沈殿物を真空乾燥することによって、フラン構造構造を有するポリアミック酸 16.5 g を得た。¹H NMRにより分析したところ、ポリアミック酸中のジアミン構造単位の70モル%がフルフリル基により置換されていた。また、このポリイミドの分子量は約35,000であった。高純度のフラーレンC60 [99.98重量%、T_m 10.0 g、X-22-8917(信越化学社製)] 0.75 g と上記のフルフリル基部分置換ポリイミド 10.0 g、トラクロロエタン (70/30、容量比) 50 ml に溶解して均一な溶液とした。この溶液をポアサイズ 0.1 μm のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液とした。

この光硬化性樹脂溶液に、画像伝送用に用いられる直径 500 μm、長さ 3 cm の石英系イメージファイバを浸漬し、1cm/min の速度で溶液から引き上げ 15 ディップコートした。

コートしたファイバは 90°C オーブンで 10 分乾燥した後、高圧水銀灯により、可視光 (波長 365 nm の紫外線照射量として 100 mJ/cm²) を照射し、180°C の循環式オーブンで 1 時間乾燥硬化させ、ポリイミドが 30 μm、膜厚バラツキ幅 0.7 μm で被覆されたイメージファイバを作製した。

作製したポリイミド被覆ファイバ 20 本を生理食塩水 1 ml で 50 時間煮沸抽出し、その液の急性毒性 (経口、マウス、LD₅₀) は抽出前の生理食塩水と変わらず、毒性は認められなかった。

また、イメージファイバは 300°C に 1 時間加熱保持しても重量減少は 3 % 以下で十分な耐熱耐久性を有していた。

このように、樹脂溶液の塗布からポリイミド被覆が完了するまで2時間弱で行え、多数のサンプルを同時並行で作製することも可能であった。

実施例1 2

実施例1 1において、イメージファイバの光硬化性樹脂溶液からの引き上げ速度を5cm/minに変更した以外は同様の操作でポリイミド被覆を行ったところ、ポリイミドが10μm、膜厚バラツキ幅0.2μmで被覆されたイメージファイバが作製できた。

実施例1 3

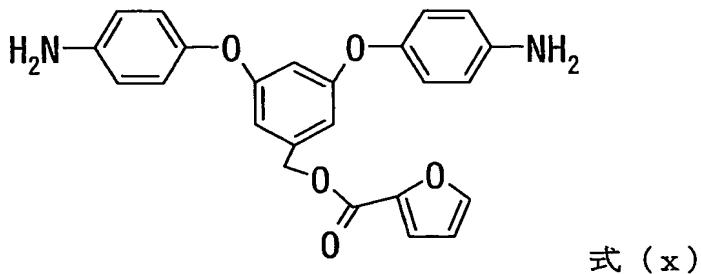
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 3.2g (0.0078モル)と下記式(x)に示すジアミン(x) 3.24g (0.0078モル)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオノン 3.56g (0.016モル)をN-メチル-2-ピロリドン25mL中、60℃で攪拌し、ポリアミック酸の溶液を得た。

次いでその反応混合液にピリジン 6.3g、無水酢酸 6.5gを加えてさらに110℃で5時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性ポリイミド8gを回収した。

¹H-NMRにより分析したところ、ジアミン(x)に由来するフラン環が確認され、側鎖にフラン環を有するポリイミドであることが分かった。

また、このポリイミドの分子量は約30,000であった。

粗製フラーレン[フロンティアカーボン(株)製 0.75gと上記のフルフリル基部分置換ポリイミド 10.0g、X-22-8917(信越化学社製)を5g、γ-ブチロラクトン/1,1,2,2-テトラクロロエタン(70/30、容量比)20mLに溶解して均一な溶液とした。この溶液をポアサイズ0.1μmのフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液とした。



この光硬化性樹脂溶液を用い、照射用光源としてアルゴンイオンレーザー(波長 351 nm、364 nm)を具えた光造形装置「ソリッドクリエーター JS 5 C-2000」(ソニー株式会社製)により、液面におけるレーザー光強度が 4 0 mW、走査速度が 100 cm/秒、形成する硬化樹脂層の厚みが 0.2 mm の条件で、直径 1 mm の円(線幅 = 50 μ m)を連続的に造形することにより、直径 1 mm 厚さ 50 μ m、長さ 3 cm のポリイミドチューブを得た。

このポリイミドパイプをクリーンオーブンにて 150°C 1 時間焼成処理を行 10 った。

実施例 11 と同様にチューブ 20 本を生理食塩水 1 ml で 50 時間煮沸抽出し、その液の急性毒性(経口、マウス、LD₅₀)を調べたところ、毒性は認められなかった。

実施例 14

15 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 6.4 g (0.0156 モル) と 4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 3.56 g (0.016 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 25 ml 中、60°C で攪拌し、ポリアミック酸の溶液を得た。

次いで、その反応混合液にピリジン 6.3 g、無水酢酸 6.5 g を加え 20 てさらに 110°C で 5 時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性

ポリイミド 8 g を回収した。

粗製フラーレン [フロンティアカーボン (株) 製] 0.75 g と上記の可溶性ポリイミド 10.0 g、p-アミノベンジルアルコールと 2-塩化フロイルから合成した、実施例 1 で用いた式 (11) で表される化合物 (1) 2 g を、
5 γ -ブチロラクトン / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (70 / 30、容量比) 20 ml に溶解して均一な溶液とした。

この溶液をポアサイズ 0.1 μ m のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液とした。

この樹脂溶液をシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて塗布して、塗膜を 90 °C で 10 分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ 5 μ m の塗膜に形成した。
10

次いで、露光用マスク (口径 5 μ m のパターン) を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は 100 mJ / cm² (i 線 (波長 365 nm の紫外線) での測定値) とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液としてディップ現像処理を 50 秒間行った。次いで、超純水による水洗処理
15 を行った。

走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が 5 μ m \pm 0.5 μ m、高さが 5 μ m \pm 1 μ m と、寸法精度が高いポリイミド硬化物パターンが得られた。

実施例 15

粗製フラーレン [フロンティアカーボン (株) 製] 0.75 g と調整例 9 で合成された可溶性ポリイミド (化合物 (ホ)) 10.0 g、日立化成製フラン樹脂 (ヒタフラン VF-954K) 2 g を、 γ -ブチロラクトン / ベンズアルデヒド (50 / 50、容量比) 20 ml に溶解して均一な溶液とした。

この溶液をポアサイズ 0.1 μ m のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液と

した。

この樹脂溶液をシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて塗布して、塗膜を90°Cで10分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ1.5μmの塗膜に形成した。

5 次いで、露光用マスク（口径5μmのパターン）を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は100mJ/cm²（i線（波長365nmの紫外線）での測定値）とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液としてディップ現像処理を10秒間行った。次いで、超純水による水洗処理を行った。

10 走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が5μm±0.5μm、高さが5μm±1μmと、寸法精度が高いポリイミド硬化物パターンが得られた。パターン形成された1cm四方の基板10枚を生理食塩水1mlで50時間煮沸抽出し、その液の急性毒性（経口、マウス、LD50）を調べたが、特性値の値は抽出前の生理食塩水と変わらず、毒性は認められなかった。

15

比較例3

特開2001-293082号公報の実施例11に従い、N-シリル化ジアミン1.73gを12.5mlのN,N-ジメチルアセアミド(DMAc)に溶解し、5°Cで無水ピロメリット酸(PMDA)1.09gを加え、窒素気流下20°Cで1時間、50°Cで12時間攪拌し、ポリアミド酸を合成した。この重合溶液にアルキルアンモニウムイオンをインターラーションしたモンモリロナイト0.14gを加え十分に分散し、ポリアミド酸溶液を作成した。このポリアミド酸溶液に直径500μm、長さ3cmの石英系イメージファイバを浸漬し、1cm/minの速度で溶液から引き上げ、ディップコートした。

引き上げたファイバは室温で1日、60°Cで12時間、100°Cで12時間、150°Cで6時間、200°Cで6時間減圧乾燥し、次いで窒素気流下300°Cで2時間加熱して、ポリイミド被覆したイメージファイバを得た。

ポリイミド層の膜厚は、5 μmの膜厚で、所望の30 μmにするには6回同5 操作を繰り返す必要があった。

比較例4

特開2002-95735号公報 実施例11に従い、直径500 μm、長さ3 cmの石英系イメージファイバの表面に、無水ピロメリット酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとを真空蒸着させて0.1 μmの蒸着被膜を形成10 した。

一方、ブロック化イソシアナート（商品名：エラストロンH-8）とポリエチレングリコール（分子量10万）とを1:10の重量割合で混合して10%水溶液を調製した。この10%水溶液を上記ファイバの、蒸着被膜に塗布し、その後に、50°Cの熱風循環乾燥機で2時間乾燥し、次いで、120°Cで20 15 分間熱処理した。

この方法で被覆されたポリイミド系樹脂の平均膜厚はわずか0.4 μmであった。

上記実施例11～15および比較例3、4より、本発明においては、ポリイミドの膜厚を塗布条件などで自在に設定可能であることがわかる。また、本発20 明では、蒸着法、ポリアミド酸法など従来知られていた方法よりも、工程数も少なく、遙かに効率的に膜形成できることがわかる。

さらに、本発明の方法によって形成されたポリイミド膜は、光硬化性材料であるにもかかわらず、毒性が検知されないため、生体への悪影響の懸念を払拭する画期的な方式、材料であることがわかる。

請求の範囲

1. (A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、
(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、

5 および、必要に応じて

(C) 非感光性樹脂

を含有することを特徴とする光硬化性組成物。

2. 分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求

10 項 1 に記載の光硬化性組成物。

3. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A)、分子内にヘテロ環を有する化合物 (B) および非感光性樹脂 (C) の少なくとも 1 つが、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の

15 光硬化性組成物。

4. 分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中に 1 ~ 30 重量%含まれることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の光硬化性組成物。

20

5. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

6. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンおよびフラーレン誘導体から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性組成物。

5

7. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、化学修飾されたフラーレンを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光硬化性組成物。

10 8. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光硬化性組成物。

15 9. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体の合計が、50～100重量部であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性組成物。

20 10. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の光硬化性組成物。

11. 側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることを特徴とす

る請求項 10 に記載の光硬化性組成物。

12. 側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも 1 つの末端にヘテロ環を 5 有するポリマーであることを特徴とする請求項 10 に記載の光硬化性組成物。

13. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、分子量が 200 ~ 1 00, 000 の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

10

14. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

15

15. 分子内にヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

20

16. 非感光性樹脂 (C) が、ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

17. 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の光硬化性組成物からなることを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物。

18. 請求項15または16に記載の光硬化性組成物を基材に塗布し、かかる後、光照射して、厚さ1～1000μmの被覆層を形成することを特徴とする医療用具の製造方法。

5 19. 請求項18に記載の医療用具の製造方法により得られることを特徴とする医療用具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038, A61L29/08, 31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-90893 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims & EP 829765 A1 & US 5998089 A1	1-19
A	JP 11-109613 A (JSR Corp.), 23 April, 1999 (23.04.99), All references (Family: none)	1-19
A	JP 2000-221680 A (Sharp Corp.), 11 August, 2000 (11.08.00), All references (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 17 February, 2004 (17.02.04)	Date of mailing of the international search report 02 March, 2004 (02.03.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038,
A61L29/08, 31/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-90893 A (理化学研究所) 1998.04.10, 特許請求の範囲 & EP 829765 A1 & US 5998089 A1	1-19
A	JP 11-109613 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.04.23, 全文献 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-221680 A (シャープ株式会社) 2000.08.11, 全文献 (ファ ミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2004

国際調査報告の発送日

02.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

中島 康子

4J 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455